# XP-002287054

AN - 1991-263147 [36]

A - [001] 014 02& 06- 061 062 063 075 08- 10- 15- 165 18& 19- 228 26- 314 315 329 331 337 342 379 393 42& 432 44& 456 46- 464 47- 476 532 533 541 55& 57& 597 600 672 688 725

AP - JP19890312979 19891201 JP19890312979 19891201; [Previous Publ. J03172336]

**CPY - ADEK** 

DC - A14 A95 E19

DR - 0508-U 0868-U 0981-U 0982-U 1061-U 1377-U 5032-U 5416-U

FS - CPI

IC - C08K3/26; C08K3/34; C08K5/00; C08K5/09; C08K5/098; C08K5/138; C08K5/521; C08K5/5317; C08K9/02; C08L27/06

KS - 0037 0057 0066 0183 0209 0220 0224 0226 0759 2231 2232 2238 2259 2261 2267 2315 2319 2460 2468 2541 2545 2569 2600 2829 3253 3300

MC - A04-E02B A08-M A08-P01 A11-B04 A12-S09 E05-B01 E05-G09D E05-L03C E10-E02F E10-G02F E35-C

M3 - [01] A212 A313 A430 A940 C101 C106 C108 C530 C550 C730 C801 C802 C805 C807 M411 M782 M903 M904 Q133 R036; 9136-B9301-M

[02] A256 A430 A960 B415 B515 B701 B713 B720 B815 B831 C710 G010 G011 G012 G013 G100 H401 H441 J011 J171 M121 M148 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M262 M272 M280 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M530 M531 M540 M620 M630 M782 M903 M904 Q133 R036; 9136-B9302-M 9136-B9303-M 9136-B9304-M

- [03] G011 G100 J0 J012 J2 J232 M210 M214 M220 M222 M231 M232 M272 M282 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M782 M903 M904 Q133 Q614 R036; 9136-B9305-M

PA - (ADEK) ADEKA ARGUS CHEM CO LTD

PN - JP3172336 A 19910725 DW199136 000pp

- JP2849138B2 B2 19990120 DW199908 C08L27/06 005pp

PR - JP19890312979 19891201

XA - C1991-114139

XIC - C08K-003/26 ; C08K-003/34 ; C08K-005/00 ; C08K-005/09 ; C08K-005/098 ; C08K-005/138 ; C08K-005/521 ; C08K-005/5317 ; C08K-009/02 ; C08L-027/06

AB - J03172336 Compsn. consists of 100 pts.wt. of a vinyl chloride resin, 30-100 pts.wt. of a plasticiser, 0.05-10 pts.wt. of a metallic salt of carboxylic acid, organic phosphoric acid or phenol and 0.01-10 pts.wt. of a zinc-modified hydrotalcite cpd.

- The plasticiser is e.g. dibutyl phthalate or dioctyl phthalate. Metallic salt is e.g. zinc or barium. The carboxylic acid is e.g. stearic acid or octylic acid. The organic phosphoric acid is, e.g. mono or dioctylphosphoric acid or mono or dinonylphenyl phosphoric acid. The phenol is, e.g. phenol or nonylphenol. The zinc-modified hydrotalcite cpd. is Mg0.5Zn0.25(OH)2(CO3)0.125.

- USE/ADVANTAGE - For powder rotary moulding and powder slash moulding for prodn. of automobile interior parts. Has good mould release characteristics, mould staining properties and high heat resistance. (6pp Dwg.No.0/0)

CN - 9136-B9301-M 9136-B9302-M 9136-B9303-M 9136-B9304-M 9136-B9305-M

IW - POWDER MOULD POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION COMPRISE PVC PLASTICISED METALLIC SALT CARBOXYLIC ORGANIC PHOSPHORIC ACID PHENOL ZINC MODIFIED HYDROTALCITE COMPOUND

		, m
		•
 	 man san sa zakonzakon ini masakon sa sa sa sa ka ka ka ka ka	
•		
		•
		*

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

❸公開 平成3年(1991)7月25日

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-172336

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

図発明の名称 粉体成型用塩化ビニル系樹脂組成物

②特 願 平1-312979

@出 顧 平1(1989)12月1日

@発明者 豊野 敏 埼玉県浦

敏 埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2番13号 アデカ・アーガス化学

株式会社内

⑩発 明 者 飯 塚 俊 一 埼玉県浦和市白幡 5 丁目 2番13号 アデカ・アーガス化学

株式会社内

⑪出 願 人 アデカ・アーガス化学 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号

株式会社

四代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 電

1. 発明の名称

初体成型用塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

塩化ビニル系制脂 1 0 0 重量部に、(の可塑剂 3 0 ~ 1 0 0 重量部、(のカルボン酸、 有機リン酸類またはフェノール類の金属塩 0.05 ~ 1 0 重量部および(の亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物 0.01~10 重量部を配合してなる粉体成型用塩化ビニル系制脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、初体成型用塩化ビニル系制脂組成物に関し、さらに詳しくは、自動車内装材料に適する初来回転成型または初来スラッシュ成型用初体系塩化ビニル制脂系組成物に関するものである。 (従来の技術及び発明が解決しようとする課題) 近年、自動車内装材料としてのクラッシュパッド、アームレスト、ヘッドレスト、コンソール、 メーターカバーあるいはドアトリムなどのカバー かかる初来回転成型法または初来スラッシュ成型法は180℃以上の温度にある金型と初末供給ポックスとを一体化させて回転または過動、あるいは噴射させて金型内面に初末を溶着させ、来溶着初末は自動的あるいは強制的に初末供給ポック

, `ı

スに回収する方法である。

また、かかる粉体成型方法に使用される金型の 加熱方法にはガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、 熱媒体油または熱波動砂内への浸漬方式あるいは一 高周波誘導加熱方式などがある。

かかる初体成型法に使用される初末組成物は初 体放動性や成型性に優れたものでなければならな い。塩化ビニル樹脂と可塑剤、安定剤、顕料など を加熱用ジャケットのついたブレンダーや高速図 転型ミキサーを使ってドライブレンドして初末組 成物をつくることはよく知られている。

また、粉体波動性を向上させるため、微粒の塩 化ビニル樹脂や微粒の炭酸カルシウムやシリカな どの無機充填剤をドライブレンドした後冷却段階 で添加することが従来からよく知られている。

また、初末成型時の金型汚染助止性能(以下耐金型汚染性と呼ぶ)に優れ、かつ剝型性に優れた効果を示す初体成型によるカバーリング材料用の粉米系組成物に対する必要性も高い。さらに、これらの初体成型においては前述の如く高温の金型

ム/亜鉛金属塩とマグネシウム化合物を併用する方法(特開昭60-161451号公報)、炭素原子数18以上の高級脂肪酸を使用する方法(特開昭62-41247号公報)、バリウム/亜鉛金属塩と過塩素酸金属塩および/または過塩素酸イオン型ハイドロタルサイト類化合物を使用する方法(特開昭62-270645号公報)あるいは合成ハイドロタルサイト系安定剤と酸化カルシウムの併用(特開昭63-132953号公報)などが提案され、金型汚染性および剥離性に切してはある程度の改善がなされたがまだ不充分であり、また塩化ビニル系樹脂そのものの熱安定性が充分ではなかった。

従って、金型の汚れの少ないすなわち耐金型汚染性に優れ、しかも別離性にも優れるばかりではなく、熱安定性にも優れた初末系塩化ビニル系樹脂組成物を開発することが工業的にも、経済的にも極めて重要なこととなっており、耐金型汚染性、朝離性および熱安定性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物の開発が望まれていた。

に粉末系組成物を溶着させて成型するので、成型 ショット阿数が増加するにつれて段々金型が汚染 されてくる。

金型が汚染されてくると金型内部のシボ後現象が起こり、表面に艶が発生し、さらに金型が汚れ 物質の中に枯石性のものがあると金型からの表皮 材の脱型性が悪くなったり、場合によっては、欠 肉を生じたりして好ましくない。

そのような場合には金型の洗浄のため成型を一時中断せざるを得なくなり、生産性が著しく低下する。また、金型の洗浄のために余分な労力と炭化剤(アルカリ洗浄液、酸洗浄剤、ハロゲン系炭化水素溶剤など)が必要であるとか、汚れが著しくこれらの洗浄では対応が困難な場合、機械的なプラッシング(真筋ブラッシングや微粒のガラスピーズを強制的に空気と共に噴射させてブラッシングを頻繁に行なうとシボ没現象や金型寿命を短くすることにつながる。

これらの欠点を改良するために、例えばパリウ

#### (課題を解決するための手段)

本発明者等はかかる現状に鑑み、粉体成型における耐金型汚染性および剝離性に優れ、しかも、熱安定性に良好な塩化ビニル系楊脂組成物を見出すべく観意検討を重ねた結果、塩化ビニル系楊脂に対して、何可塑剂、何カルボン酸、有機リン酸積またはフェノール類の金属塩および(C)亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物を配合することによって優れた効果を奏することを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は、塩化ビニル系制脂100 重量部に、向可塑剤30~100重量部、向カル ボン酸、有機リン酸類またはフェノール類の金属 塩0.05~10重量部およびに更新変性ハイド ロタルサイト化合物0.01~10重量部を配合 してなる物体成型用塩化ビニル系樹脂組成物を提 供するものである。

以下、水発明の塩化ビニル系樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明で使用される可塑剤としては、ジプチル

## 特開平3-172336 (3)

フタレート、プチルベンジルフタレート、 ジヘブ チルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソ ノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジ ラカリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレー ト、ジオクチルテレフタレートなどのフタレート 系可塑剤、ジオクチルアジベート、ジイソノニル アジペート、ジ (プチルジグリコール) アジペー トなどのアジベート系可塑剤、トリフェニルホス フェート、トリクレジルホスフェート、トリキシ レニルホスフェート、トリス (イソプロピルフェ ニル)ホスフェート、トリブチルホスフェート、 トリオクチルホスフェート、トリ(プトキシエチ ル) ホスフェート、オクチルジフェニルホスフェ ートなどのホスフェート系可塑剤、その他のポリ エステル系可観剤、テトラヒドロフタレート系可 型剤、アゼレート系可塑剤、セパケート系可塑剤、 ステアリン酸系可塑剤、クエン酸系可塑剤、トリ メリテート系可塑剂などがあげられる。

これらの可認剤の添加量は塩化ビニル系樹脂 l 0 0 取量部に対して 3 0~1 0 0 重量部である。

ン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、チレフタル酸、オキシフタル酸、クロルフタル酸、アミノフタル酸、マレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、メタコン酸、イクコン酸、アコニット酸等の二個カルボン酸のモノエステルなどがあげられる。

また、上記有機リン酸類としては、モノまたはジオクチルリン酸、モノまたはジドデシルリン酸、モノまたはジ オクタデシルリン酸、モノまたはジ(ノニルフェニル)リン酸、ホスホン酸ノニルフェニルエステル、ホスホン酸ステアリルエステルなどがあげられる。

さらに、上記フェノール類としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノールなどがあげられる。

これらの金属塩の添加量は、塩化ビニル系樹脂 100低量部に対して、0.05~10重量部で また、本発明で用いられるカルボン酸、有機リン酸類またはフェノール類の金属塩を構成する金属としては、しi、Na、K、Ca、Ba、Mg、Sr、Zn、Cd、Sn、Cs、Al、有機Sn版などがあげられる。

ある.

さらに水丸明で用いられる亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物は、通常の方法で亜鉛化合物によりハイドロタルサイト化合物を処理することによって得られるもので、合成時に亜鉛化合物で処理する方法だけでなく、合成ハイドロタルサイト化合物を亜鉛化合物によって後処理する方法によって得られた亜鉛変性ハイドロクルサイト化合物であってもよい。

これらの亜鉛変性ハイドロタルサイト化合物の 添加量は、塩化ビニル系樹脂 1 0 0 爪量部に対し て 0 . 0 1 ~ 1 0 位量部、好ましくは、 0 . 0 5 ~ 5 爪骨部である。

また、本発明の塩化ビニル系制脂組成物には、 エポキシ化大豆油、エポキシ化頭麻仁油、エポキ シ化桐油、エポキシ化魚油、エポキシ化作脂油、 エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油な どのエポキシ化動植物油、エポキシ化ステアリン 酸メチル、ープチル、ー2ーエチルへキシル、ー ステアリル、エポキシ化ポリプタジエン、トリス

### 特開平3-172336 (4)

シ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化アマニ 油脂脂酸エステル、ピスフェノールムジグリシジ ド、ジシクロヘキセンジエポキサイド、3.4-エポキシシクロヘキシルーGーメチルエポキシシ クロヘキサンカルボキシレートなどのエポキシ化 合物を添加することができる。

(エポキシブロビル) イソシアスレート、エポホ

本発明の制成物は、さらに有機ホスファイト化 合物を併用することにより優れた相乗効果を示す。

上記有機ポスファイト化合物の例としては、た とえば、ジフェニルデシルホスファイト、トリフ ェニルホスフェイト、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (2-エチルヘキシル) ホスファイト、トリプチ ルホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイ ト、ジプチルアシッドホスファイト、トリス(ジ ノニルフェニル) ホスファイト、トリラウリルト リチオホスファイト、トリラウリルホスファイト、 ピス (ネオペンチルグリコール) -1, 4-シク

イト、フェニルジイソデシルホスファイト、テト ラトリデシル(2-第三ブチルー5-メチルフェ ノール)ジホスファイト、トリス(2,4~ジ箔 三プチルフェニル) ホスファイトなどがあげられ

これらの有機ホスファイト化合物の添加量は塩 化ピニル系樹脂100重量部に対して0.01~ 5 単層部、特に 0. 1~3 重量部とするのが好ま

さらに、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物に、 過塩素酸の金属塩を併用することにより特に低れ た効果を発揮する。

これらの過塩素酸の金属塩としては、例えば、 ナトリウム、カリウム、リチウムなどの周期律表 第1a族金属塩、カルシウム、マグネシウム、バ リウムなどの第 II a 族金属塩、亜鉛塩、アルミニ ウム塩などがあげられ、これらの金属塩のうち、 特に、第『a族の金属塩が安定化効果が大きく好 ましい。

これらの過塩素酸金属塩の添加量は、塩化ビニ

ロヘキサンジメチルホスファイト、ジステアリル ペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニ ルアシッドホスファイト、トリス(ラウリルー2 1.3ートリス(2'ーメチルー5'一第三プチ ルー4' -ヒドロキシフェニル) プタンジホスフ ァイト、テトラ (Ciz-is 混合アルキル) - 4, 4 ゜ ーイソプロピリデンジフェニルジホスファイ ト、トリス(1-ヒドロキシー2,5-ジ第三プ チルフェニル) ホスファイト、トリス(モノ、ジ 混合ノニルフェニル) ホスファイト、水梨化-4。 4' -イソプロピリデンジフェノールポリホスフ ァイト、ジフェニル・ピス(4、 4' ーn-ブチ リデンピチ(2-第三プチルー5ーメチルフェノ ール) ) チオジエタノールジホスファイト、ビス (オクチルフェニル)・ピス (4.4' - n - ブ チリデンピス (2-第三ブチルー5ーメチルフェ ノール)〕ーし、6-ヘキサンジオールジホスフ ァイト、フェニルー4。4゜-イソプロピリデン ジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファ

> ル系樹脂100重量部に対し、0.01~5重量 部、より好ましくは0.01~3重量部である。

> 本発明に使用される塩化ビニル系樹脂とは、懸 濁重合法、塊状重合法及び乳化重合法でつくられ る塩化ビニル重合体又は塩化ビニルと共進合体し 得るエチレン、プロピレン、ビニールアセチート などの共頂合体遊いはエチレンとピニルアセチー ト共順合体と塩化ビニルとのグラフト共重合体お よびこれらの二種以上の重合体の混合物も含まれ るが、必ずしもこれに限定するものではない。

> その他、必要に応じて通常塩化ビニル系樹脂に 使用される添加剤、たとえば、架橋剤、光版剤、 発泡剤、俳電防止剤、防器剤、プレートアウト防 止剂、麦而処理剂、滑剂、灿燃剂、蛍光剂、防液 剂、殺腐剂、金属不活性剂、雕型剂、创料、加工 助剤、酸化助止剤、光安定剤、水酸化マグネシウ ム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの 金属水酸化物、酸化物、炭酸カルシウムなどの金 孤炭酸塩、ゼオライト類、粉末けい酸 (シリカ) 類、塩基性塩類、耐熱向上剤などを配合すること

# 特開平3-172336 (5)

ができる。

未発明の初休成型用塩化ビニル系樹脂組成物は、 例えば、以下のように製造される。態濁重合また は塊状重合法で製造された塩化ビニル系樹脂に、 (3)可塑剤、(3)カルボン酸、有機リン酸類またはフェノール類の金属塩、(c)亜鉛変性ハイドロクルサイト化合物、その他の添加剤などをスーパーミキサーなどの混合機で均一に分散させるか、波動性改良剤を添加する場合は、ドライブレンドした後、クーリングミキサーなどで冷却してから波動性改良剤を添加し、ドライブレンドした塩化ビニル系 協脂の表面に均一に被覆して組成物とする。

#### (実施例)

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

#### 实施例 1

下記の配合による塩化ビニル系樹脂組成物を、 ギャーオープンで 1 1 0 ℃×1 時間ドライアップ した後、構複器を用いて 1 5 分間規律してコンパ ウンドを作成した。該コンパウンドをクロム製銀 而板 (写真川フエロ板)上に均一の厚さになるように広げ、250でのギャーオープン中に入れて3分間加熱溶験 (ゲル化)させる。これを取り出して空気冷却後、成型シートを剝離して、クロム製績面板の曇り度合とシートの剝離度合を調べて脱型性および金型汚染性を評価した。

また、前記成型シートを190℃のキヤーオープンに入れ、然安定性の試験を行った。

その結果を次の表-1に示した。

#### (配合)

懸濁重合 P V C	100 脏驻部
ジオクチルフクレート	60
エポキシ化大豆油	5
Ba/Zn系複合安定剂	1.5
テトラ(C <sub>it</sub> anis混合アルキル) -4,4'-イソプロピリデンジ フェニルジホスファイト	1.0
<b>亜鉛密性ハイドロタルサイト</b>	1.5

## 尖施例 2

次の配合の組成物について、実施例 1 と同様の 保作で脱型性、金型汚染性および無安定性を評価 し、その結果を変-2 に示した。

## (配合)

整獨重合 P V C	100 亚亚部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	45
エポキシ化アマニ油	0 1
ステアリン酸亚鉛	0.5
オクチル酸パリウム	0.8
オクチルジフェニルホスファイト	1.0
亜鉛変性ハイドロクルサイト	1.0

Na	ハイドロタルサイト化合物	脱型性	金型汚れ「熱安定性	熱安定性
数例-		8	_	₩,
	) 6 6	, -	- ‹	
7 6	フロー・4 R ・	<b>.</b>	<b>20</b> 0	2 4 0 u
, <del>,</del>		, ,	, a	, v
施姆	,	•	•	7
	Mgo. sZno. 10Alo. 32 (OH) 2 (CO3) 0. 10	e -	ლ -	2 6
7 -	Mgo. &Cno. 14810. 11(UH) 2(UJ) 6. 12 Mgo. \$Zno. 15810. 15(OH) 2(COJ) 6. 125		4 რ	2 5
-	*1, *2, *3: 協和化学工業製合成ハイドロタルサイ	10911		

# 特開平3-172336 (6)

£	ハイドロタルサイト化合物	脱型性	金型汚れ	热安定性
比较超 2-1	<del>بر</del> ب	6	2	153
2-2	DHT-4A	က	<b>&amp;</b>	4 5
2 - 3	アルカマイザー#1	4	·-	4.5
実結例 2-1	Mgo. 22no. 1481o. se (OH) z (CO3) o. 135	_	8	0 6
2-2	Mge. 32ne. 1781e. 33 (OH) 2 (CO3) e. 145 · H10e. 45	7	<u>س</u>	7.5
2 - 3	2 - 3 MesZns. 1. Alo. z4 (OH) 2 (CO3) 6. 12	-	2	0 6

## 実施例 3

過塩素酸の金属塩との併用効果を見るため、次 の配合で実施例1と同様の操作で脱型性、金型汚

染性および然安定性を評価した。

その結果を表一3に示した。

## (配合)

想獨重合 P V C	100 重量部
ジ(C・-・ ) 混合アルキル) フクレート	60
エポキシ化大豆油	5
オクチル役並鉛	0.8
オクチル酸パリウム	1.2
ステアリン酸バリウム	0.3
トリスノニルフェニル ホスファイト	0.8
Mg., 52ne. : 0Ale. 2: (OH) : (CO)	0.5
過塩素酸金属塩(表-2)	0.5

#### 表一 3

No.	過塩素酸金属塩	脱型性	金型汚れ	熱安定性
比較例 3-1	なし	3	. 4	60 A
3 – 2	炭酸Ca	5	6	4 5
3 - 3	ステアリン酸Ca	4	4	60
実施例 3-1	過塩素酸 N a	2	1	105
3 - 2	過塩素酸Ca	1	2	90
3 – 3	過塩素酸M g	1	1	90
3 - 4	過塩素酸 Ba	1	1	105
3 - 5	過塩素酸2n	1	1	105

## (発明の効果)

本発明の初体成型用塩化ビニル系樹脂組成物は、 脱型性および金型汚染性に優れるばかりでなく、 然安定性にも優れた効果をもつものである。

特許出願人 フデカ・アーガス 化学株式会社 代理人 弁理士 羽 - 鳥 - 体 (デュー)